

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



|                   |     |
|-------------------|-----|
| REC'D 19 AUG 2003 |     |
| WIPO              | PCT |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 41 708.3

**Anmeldetag:** 09. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung eV, München/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion  
von Kunststoffsubstraten sowie derart modifiziertes  
Substrat und dessen Verwendung

**IPC:** C 08 J, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stech

Pfenning, Meinig & Partner GbR

Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
European Trademark Attorneys  
Dipl.-Ing. J. Pfenning (-1994)  
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (-1995)  
Dr.-Ing. A. Butenschön, München  
Dipl.-Ing. J. Bergmann\*, Berlin  
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München  
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden  
Dipl.-Phys. Dr. H. Gleiter, München  
Dr.-Ing. S. Golkowsky\*\*, Berlin  
\*auch Rechtsanwalt  
\*\*nicht Eur. Pat. Att.

80336 München, Mozartstraße 17  
Telefon: 089/530 93 36  
Telefax: 089/53 22 29  
e-mail: muc@pmp-patent.de  
10719 Berlin, Joachimstaler Str. 10-12  
Telefon: 030/88 44 810  
Telefax: 030/881 36 89  
e-mail: bln@pmp-patent.de  
01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63  
Telefon: 03 51/87 18 160  
Telefax: 03 51/87 18 162  
e-mail: dd@pmp-patent.de

München  
9. September 2002  
02F40378-IOF (CK)

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur  
Förderung der angewandten  
Forschung e.V.  
Leonrodstraße 54  
80636 München

---

Vefahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von  
Kunststoffsubstraten sowie derart modifiziertes Substrat  
und dessen Verwendung

---

Fraunhofer-Gesellschaft  
FHG 02F40378-IOF

Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion  
von Kunststoffsubstraten sowie derart modifiziertes  
Substrat und dessen Verwendung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung  
der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mit-  
tels Ionenbeschuß. Hierbei wird die Oberfläche des  
Substrates unter Ausbildung einer Brechzahlgradien-  
tenschicht modifiziert. Die Erfindung betrifft ebenso  
10 ein nach diesem Verfahren modifiziertes Substrat.  
Verwendung findet das Verfahren bei der Oberflächen-  
entspiegelung von Optikelementen.

15 Optische Komponenten aus transparenten Kunststoffen  
finden eine immer größere Bedeutung. Die Funktionali-  
tät dieser Optiken kann durch eine Reduzierung der  
Oberflächenreflexionen wesentlich verbessert werden.  
Für die Entspiegelung von PMMA-Oberflächen sind bis-  
lang Entspiegelungsschichten, z. B. aus

DE 43 25 011 und US 6,177,131 sowie Antireflexschichtensysteme, z. B. WO 97/48992 und EP 698 798 bekannt. Hierbei handelt es sich um Schichtsysteme aus mindestens einem weiteren Material, die auf das Substrat aufgebracht werden.

Eine weitere Alternative besteht darin, auf der Oberfläche Mikrostrukturen, z. B. Mottenaugenstrukturen aufzubringen. Diese Methoden sind aus A. Gombert, W. Glaubitt, Thin Solid Films 351 (1999) 73-78 und D. L. Brundrett, E. N. Glytsis, T. K. Gaylord, Applied Optics 16 (1994) 2695-2706 bekannt.

Alle hier beschriebenen Verfahren sind sehr aufwendig bezüglich der Herstellung reproduzierbarer Schichtdicken, der Haftung der aufgedampfter Schichten auf der PMMA-Oberfläche und der Präzision der Mikrostrukturen, um eine gute Entspiegelungswirkung zu erreichen. Insbesondere können Interferenzschichten zur Entspiegelung stets nur für einen schmalen Lichteinfallswinkelbereich optimiert werden. Bei größeren Einfallswinkeln und außerhalb des meist auf den visuellen Spektralbereich begrenzten Wellenlängenbereiches entstehen meist erhöhte Restreflexionen. Somit ist die Entspiegelung von stark gekrümmten Linsen und von optischen Elementen mit Oberflächenstrukturen nur unzureichend gelöst.

Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion bereitzustellen, mit dem Polymersubstrate auf einfache und damit kostengünstige Weise entspiegelt werden können. Gleichzeitig sollen derart hergestellte Substrate eine hohe Effizienz hinsichtlich der Transmissionsrate in einem sehr breiten Spektralbereich und weitestgehend unabhängig von

Oberflächenstrukturen zeigen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die hierüber hergestellten Substrate mit den Merkmalen des Anspruchs 10 gelöst. Die Verwendung des Verfahrens wird in Anspruch 13 beschrieben. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuß bereitgestellt. Bei diesem Verfahren wird mindestens eine Substratoberfläche mittels eines Argon/Sauerstoff-Plasmas unter Ausbildung einer Gradientenschicht, wobei sich der Gradient auf die Brechzahl bezieht, modifiziert. Eine Möglichkeit der Entspiegelung von Oberflächen von Polymersubstraten ist es, eine Brechzahlgradientenschicht aufzubringen oder zu erzeugen. Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß bei bestimmten Polymeren ein derartiger Brechzahlgradient durch einen geeigneten Plasmaätzvorgang ermöglicht wird, der eine graduell zur Grenzfläche immer locker werdende Oberflächenschicht bewirkt. Durch die Zugabe von Sauerstoff zu dem Argonplasma einer Plasmaionenquelle wird die Ätzcharakteristik stark beeinflusst.

Vorzugsweise wird mit dem Verfahren eine Reduzierung der Grenzflächenreflexion auf weniger als 2 %, bevorzugt weniger als 1,5 % im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1100 nm bzw. weniger als 1% im Wellenlängenbereich zwischen 420 nm und 860 nm erreicht.

Entscheidende Parameter bei der Verfahrensführung sind die Behandlungszeit sowie die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen. Diese beiden Para-

meter beeinflussen die Schichtdicke der Gradientenschicht, wobei eine bestimmte Minstdicke der Gradientenschicht notwendig ist, um die Reflexion der Grenzfläche des Polymersubstrats derart zu reduzieren. Wird eine bestimmte Modifizierungstiefe unterschritten, z. B. bei zu geringer Ionenenergie oder zu kurzer Behandlungszeit, nimmt die Reflexion im langwelligen Bereich des Spektrums stark zu. Eine Entspiegelungswirkung im kurzwelligen Bereich ist dagegen hier auch mit geringen Schichtdicken der Gradientenschicht erreichbar.

Die Modifizierung erfolgt durch Beschuß der Substratoberfläche mit energiereichen Ionen, welche mittels einer Plasma-Ionenquelle erzeugt werden.

Hinsichtlich der Plasmabehandlung kommen dabei alle aus dem Stand der Technik bekannten Standardprozesse der Beschichtungstechnik in Frage, solange sie eine entsprechende Charakteristik bezüglich der Art des Plasmas sowie der Ionenenergien aufweisen.

Vorzugsweise wird die Plasmabehandlung mit einem mit Sauerstoff versetzten DC-Argonplasma durchgeführt. Die Energie der beim Ionenbeschuß auf das Substrat auftreffenden Ionen liegt bevorzugt zwischen 100 eV und 150 eV, besonders bevorzugt zwischen 120 eV und 140 eV. Die Behandlungszeit beträgt dabei vorzugsweise 200 bis 400 s, besonders bevorzugt zwischen 250 und 350 s.

Vorzugsweise wird das verwendete Plasma mit mindestens 30 sccm Sauerstoff betrieben. Der Ionenbeschuß wird dabei im Vakuum durchgeführt, wobei ein Druck von etwa  $3 \times 10^{-4}$  mbar bevorzugt ist.

Als Polymersubstrate werden vorzugsweise Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Methylnmethacrylat-haltige Polymere, zu denen sowohl Co-Polymere als auch Blends zählen, eingesetzt. Ebenso ist es möglich als Polymersubstrat Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) einzusetzen.

Wird als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt, wird beim Ionenbeschuss eine Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen zwischen 100 eV und 160 eV, bevorzugt zwischen 120 und 140 eV gewählt und die Dauer des Ionenbeschusses beträgt zwischen 200 und 400 s, bevorzugt zwischen 250 und 350 s.

Wird als Polymer Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) verwendet, wird beim Ionenbeschuss eine Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen von mindestens 120 eV, bevorzugt 150 eV gewählt, wobei die Dauer des Ionenbeschusses mindestens 500 s beträgt.

Gegenüber dem Stand der Technik weist das Verfahren den Vorteil auf, daß die gesamte Prozeßdauer im Vergleich zu einer Beschichtung wesentlich kürzer ist. Gleichzeitig ist die Entspiegelungswirkung gegenüber aufgedampften Antireflexschichtsystemen erheblich breitbandiger und stabiler bezüglich der Reproduzierbarkeit. Im Hinblick auf die Mikrostrukturierung von Kunststoffen durch Prägeverfahren sind bei der Plasmabehandlung auch gekrümmte Flächen oder Fresnelstrukturen problemlos und ohne zusätzlichen Aufwand zu entspiegeln.

Erfindungsgemäß werden ebenso die nach dem Verfahren hergestellten Substrate bereitgestellt. Diese weisen vorzugsweise an der Oberfläche eine auf  $< 2 \%$ , bevorzugt auf  $< 1,5 \%$  reduzierte Grenzflächenreflexion im

Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1100 nm auf.  
Die Dicke derartiger Gradientenschichten muß mindestens 230 nm betragen, um die zuvor beschriebene Reduzierung der Grenzflächenreflexion zu gewährleisten.

Verwendung findet das Verfahren für Oberflächenentspiegelung beliebiger Massenbauteile aus polymeren Ausgangsmaterialien, da der Prozeß im Vergleich mit den üblichen Entspiegelungsverfahren sehr schnell, einfach und kostengünstig ist. Als beispielhafte Anwendungsfelder seien hier die Reflexminimierung auf der Innenseite von Handy-Displayabdeckung, die Entspiegelung von Fresnel-Linsen oder anderen, durch komplizierte Geometrien schwierig zu beschichtende oder zu strukturierende Optikelemente, die durch ihre Einbaulage nicht mechanischen Einwirkungen ausgesetzt sind.

Fig. 1 zeigt ein Transmissionsspektrum einer PMMA-Scheibe vor und nach der Plasmabehandlung.

Fig. 2 zeigt die Simulation eines Transmissionsspektrums einer Gradientenschicht mit einer Schichtdicke von 230 nm.

Fig. 3 zeigt ein Transmissionsspektrum einer CR39-Scheibe nach der Plasmabehandlung.

In Fig. 1 ist die spektrale Transmission einer PMMA-Scheibe vor und nach APS-Plasmabehandlung mit der Plasmaionenquelle der Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (Leybold-Optics) dargestellt. Als Verfahrensparameter wurden 30 sccm Sauerstoff bei einer angelegten BIAS-Spannung von 120 V und einer Behandlungszeit von 300 s eingestellt. Die beidseitig entspiegelte Probe erreicht eine Transmission von mindestens 97 % über ei-



nen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1100 nm, mindestens 98 % von 420 nm bis 860 nm und mindestens 99 % von 490 nm bis 700 nm. Die Reproduzierbarkeit der Entspiegelung ist im Vergleich mit aufgedampften Antireflexschichtsystemen sehr gut.

In Fig. 2 ist das Transmissionsspektrum einer unhandelten PMMA-Scheibe (1) sowie einer einseitig oberflächenbehandelten PMMA-Scheibe (2) dargestellt. Gleichzeitig ist in dieser Figur ein mittels einer Simulationsrechnung ermitteltes Transmissionsspektrum einer Gradientenschicht mit 230 nm Dicke (3) dargestellt. Hierdurch wird verdeutlicht, dass die Schichtdicke der Gradientenschicht mindestens 230 nm betragen sollte um hohe Reduzierung der Grenzflächenreflexion zu erreichen.

In Fig.3 ist das Transmissionsspektrum einer CR39-Scheibe vor und nach APF-Plasmabehandlung mit der Plasmaionenquelle APS 904 (Leybold-Optics) dargestellt. Die mittlere Transmissionszunahme einer einseitig entspiegelten Probe im Wellenlängenbereich von 450 nm - 800 nm beträgt etwa 2,8% gegenüber der unhandelten Scheibe.

#### Beispiel 1

Aufgrund seiner ausgezeichneten optischen Eigenschaften und des günstigen Verhaltens bei der Formgebung im Spritzgießprozess ist Polymethylmethacrylat (PMMA) besser als alle anderen bekannten Kunststoffe für präzisionsoptische Anwendungen geeignet. Die Funktionalität der Optiken kann durch eine Entspiegelung der Oberflächen wesentlich verbessert werden, z.B. kann die Transmission für sichtbares Licht bis auf 99% ge-

steigert werden. Die zu einer Entspiegelung der PMMA-Oberfläche führende Plasmabehandlung wird mittels der Plasmaionenquelle der Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (Leybold-Optics) durchgeführt.

5

10

15

20

25

Spritzgegossene Proben aus PMMA werden unmittelbar nach der Herstellung in die Anlage eingebaut. Es wird auf 7 bis  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar gepumpt. Um einen Entspiegelungseffekt zu erzielen muß dem DC-Argonplasma der APS-Quelle mindestens 30 sccm Sauerstoff zugelassen werden, wodurch der Druck während der Plasmabehandlung etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar beträgt. Bei geringeren Sauerstoffgehalten nimmt die Qualität der Entspiegelung stark ab. Die Energie der auf die Substrate auftreffenden Ionen sollte, um eine reproduzierbar gute Entspiegelungswirkung zu erreichen, mindestens 120 eV betragen. An der Anlage ist dies durch das Einstellen einer BIAS-Spannung von mind. 120 V möglich. Eine Erhöhung der BIAS-Spannung auf 150 V bringt keine weitere Reduzierung der Reflexion. Wird eine Behandlungszeit von 300 s deutlich unterschritten, verschlechtert sich der Entspiegelungseffekt, eine Erhöhung der Behandlungsdauer über 300 s bringt keine weitere Verbesserung der Entspiegelung. Behandlungszeiten über 400 s bei 120 V BIAS bewirken starke Streuverluste im kurzwelligen Spektralbereich.

## Beispiel 2

30

35

Poly-diethylenglycol-bis-allylcarbonat (CR39) ist ein duroplastischer vernetzter Kunststoff, der hauptsächlich für Brillengläser verwendet wird. Die zu einer Entspiegelung führende Plasmabehandlung wird mittels der Plasmaionenquelle der Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (Leybold-Optics) durchgeführt. Nach Einbau der Proben in die Beschichtungsanlage in einem Abstand

von ca. 70 cm von der Ionenquelle mindestens in einen Druckbereich von  $10^{-5}$  mbar gepumpt. Ein Entspiegelungseffekt wird schon erzielt, wenn die APS-Quelle mindestens 500 s mit reinem Argon und einer Bias-Spannung von 150 V (maximale Energie der Ar-Ionen 150 eV) betrieben wird. Der Entspiegelungseffekt wird besser, wenn die Behandlungszeit bis auf maximal 1000 s verlängert wird. Bei Verwendung einer Mischung von 1:1 bis 2:1 Sauerstoff/Argon wird der Entspiegelungseffekt schon nach wesentlich kürzerer Behandlungszeit erzielt. Die Energie der auf die Substrate auftreffenden Ionen muss, um eine reproduzierbar gute Entspiegelungswirkung zu erreichen, mindestens 120 eV betragen. Eine sehr gute Entspiegelungswirkung wird bei einer Behandlungszeit von 500 s und einer 2:1 Mischung Sauerstoff/Argon bei einem Druck in der Anlage von  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar und einer Ionenenergie von 150 eV erhalten. Die mittlere Transmissionszunahme einer einseitig entspiegelten Probe im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 800 nm, beträgt dann 2.8%.

Fraunhofer-Gesellschaft  
02F40378-IOF

5 Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuß, bei dem mindestens eine Substratoberfläche mittels eines Argon/Sauerstoff-Plasmas unter Ausbildung einer Brechzahlgradientenschicht modifiziert wird.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Verfahren eine Reduzierung der Grenzflächenreflexion auf weniger als 2 % im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1100 nm durchgeführt wird.

- 20 3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Verfahren eine Reduzierung der Grenzflächenreflexion auf weniger als 1,5 % im Wellenlängenbereich zwischen 420 nm und 860 nm erreicht wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

30 dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung durch den Beschuß mit energiereichen Ionen erfolgt, welche mittels einer Plasma-Ionenquelle erzeugt werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche;

dadurch gekennzeichnet, dass die beim Ionenbeschuss auf das Substrat auftreffenden Ionen eine Energie zwischen 100 eV und 160 eV, bevorzugt zwischen 120 und 140 eV aufweisen.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer des Ionenbeschusses zwischen 200 und 600 s, bevorzugt zwischen 250 und 350 s beträgt.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Plasma-Ionenquelle mit mindestens 30 sccm Sauerstoff betrieben wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenbeschuss bei einem Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar durchgeführt wird.

9. Verfahren nach mindesten einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß als Polymersubstrate Polymethylmethacrylate (PMMA), methylmethacrylat-haltige Polymere oder Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet wird, die beim Ionenbeschuß auf das Substrat auftreffenden Ionen eine Energie zwischen 100 eV und 160 eV, bevorzugt zwischen 120 und 140 eV aufweisen und die Dauer des Ionenbeschusses zwischen 200 und 400 s, bevorzugt zwischen 250 und 350 s beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) verwendet wird, die beim Ionenbeschuß auf das Substrat auftreffenden Ionen eine Energie von mindestens 120 eV, bevorzugt 150 eV aufweisen und die Dauer des Ionenbeschusses mindestens 500 s beträgt.

12. Oberflächenmodifiziertes Substrat aus einem Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), methylmethacrylat-haltige Polymere oder Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39), behandelt mit dem Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.

13. Oberflächenmodifiziertes Substrat nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens ein Substratoberfläche eine auf weniger als 2 % reduzierte Grenzflächenreflexion im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1100 nm aufweist.

14. Oberflächenmodifiziertes Substrat nach mindestens einem der Ansprüche 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Gradientenschicht mindestens 230 nm beträgt.

15. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Reflexminderung von Optikelementen, z.B. Fresnellinsen.

Fraunhofer-Gesellschaft  
02F40378-IOF

5

### Zusammenfassung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuß, bei dem mindestens eine Substratoberfläche mittels eines Argon/Sauerstoff-Plasmas unter Ausbildung einer Brechzahlgradientenschicht modifiziert wird.



Fig. 1

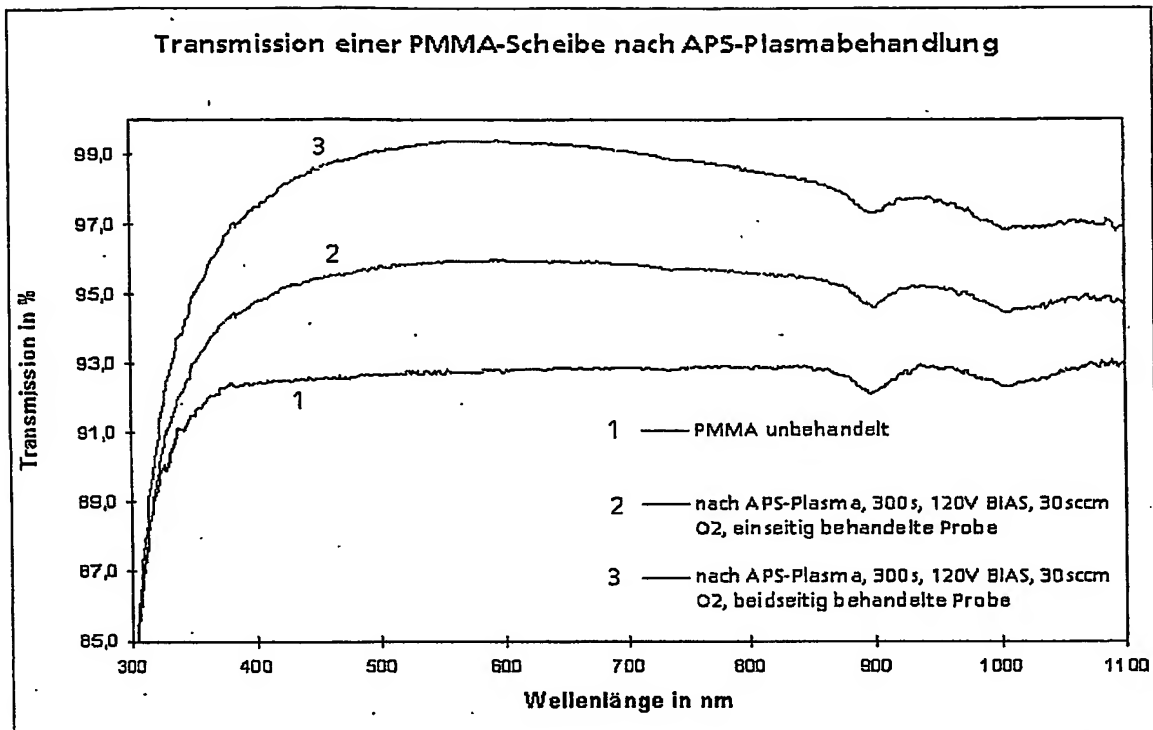


Fig. 2

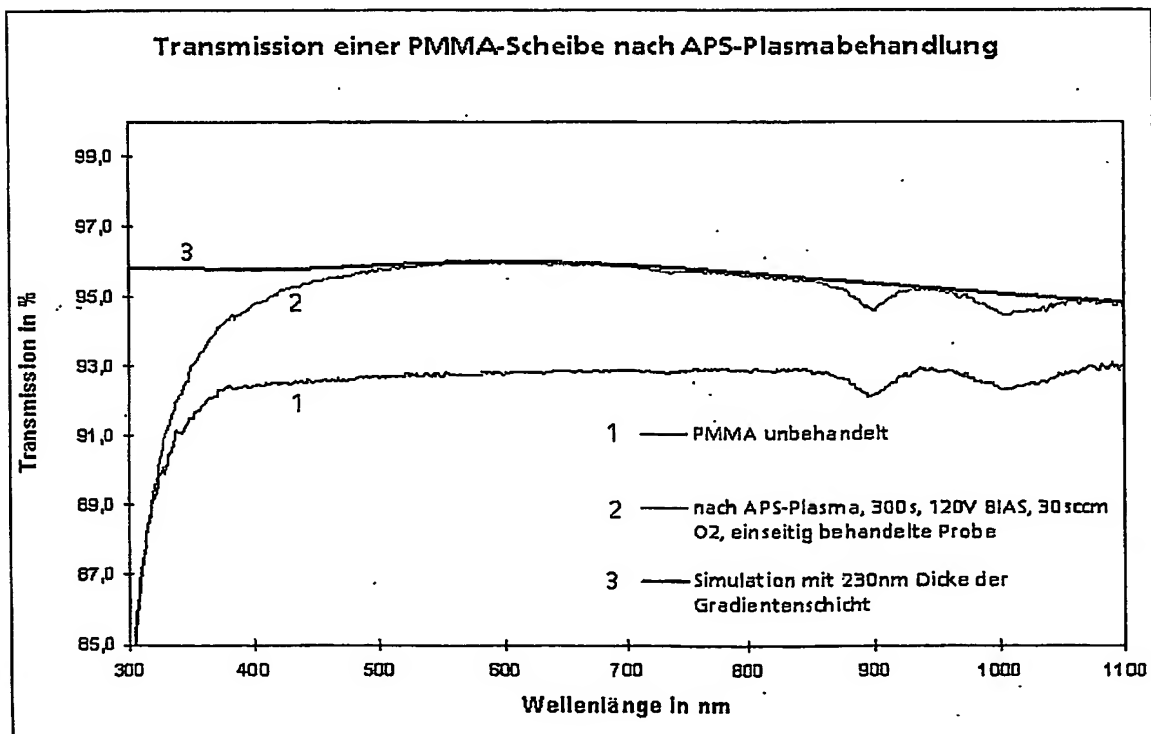


Fig. 3

